

**NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

**Publication number:** JP2000156243

**Publication date:** 2000-06-06

**Inventor:** KITA AKINORI; SATORI KOTARO; KOMARU TOKUO;  
TAKAHASHI AKIO

**Applicant:** SONY CORP

**Classification:**

- international: **H01M6/16; H01M10/40; H01M6/16; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; H01M6/16**

- european:

**Application number:** JP19980328506 19981118

**Priority number(s):** JP19980328506 19981118

**Report a data error here**

**Abstract of JP2000156243**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a nonaqueous electrolyte battery which has high energy density and safety, and wherein its overcharge preventing function satisfactorily works even if charging is performed with a large current by adding an organic compound having a reversible oxidation-reduction potential at a battery potential higher than the positive electrode potential when fully charged to a nonaqueous electrolyte prepared by dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent.

**SOLUTION:** A  $\pi$  electron-based organic compound is added. Specifically, a benzene-based compound such as 4-fluoroanisole, 2, 3, 5, 6 tetrafluoroanisole or 2,4-dichlorotoluene, a biphenyl based-compound such as biphenyl or 4,4'- dimethoxybiphenyl, a naphthalene compound such as 1-fluoronaphthalene or 1,2-naphthoquinone, or coumarin is used for the organic compound. Those  $\pi$  electron-based organic compounds are oxidized when this nonaqueous electrolyte battery is fully charged, and further the oxidative decomposition of a solvent. An overcharging current is cut off by this chemical reaction and an overcharge reaction on an electrode is blocked. Additionally, the battery temperature is stopped from rising by the cutting-off of the overcharging current.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-156243

(P2000-156243A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

H 0 1 M 10/40  
6/16

H 0 1 M 10/40  
6/16

A 5 H 0 2 4  
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平10-328506

(22) 出願日 平成10年11月18日 (1998. 11. 18)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 北 昭憲

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 佐島 浩太郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

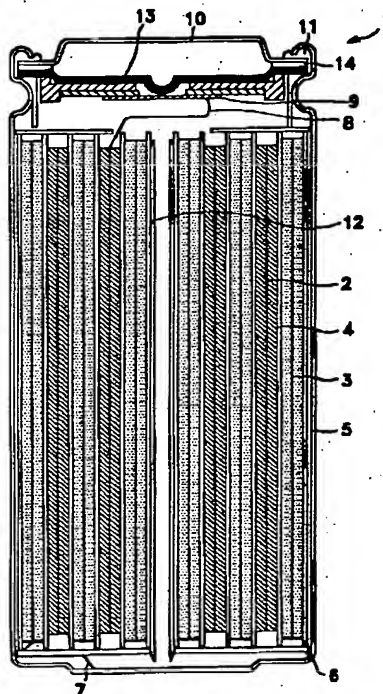
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

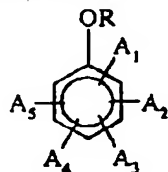
【課題】 大電流で充電が行われる場合でも、過充電防止機構が十分に機能し、エネルギー密度が高く、安全性に優れ、しかも低コスト化に有利である。

【解決手段】 正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、非水電解液には、満充電時の正極電位よりも貴な電池電位に可逆性酸化還元電位を有する有機化合物が添加されている。



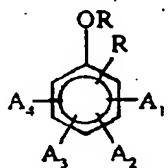
【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を有する正極と、  
負極活物質を有する負極と、  
非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、  
上記非水電解液には、満充電時の正極電位よりも貴な電池電位に可逆性酸化還元電位を有する有機化合物が添加されていることを特徴とする非水電解液電池。



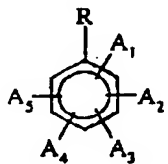
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化2】



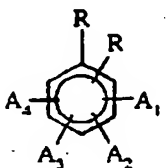
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化3】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化4】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

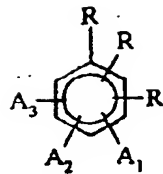
【化5】

【請求項2】 上記有機化合物は、 $\pi$ 電子軌道を有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 上記有機化合物は、ベンゼン系化合物であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

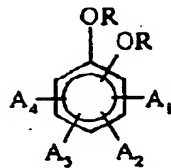
【請求項4】 上記ベンゼン系化合物は、一般式化1～化9で表される化合物のいずれかであることを特徴とする請求項3記載の非水電解液電池。

【化1】



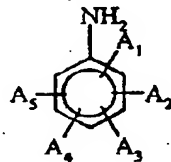
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化6】



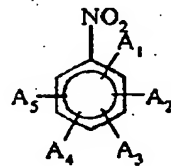
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化7】



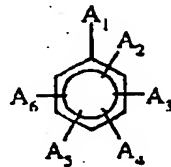
(但し、式中A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化8】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【化9】



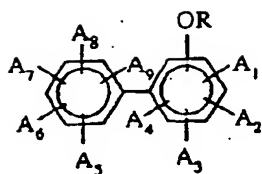
(但し、式中A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【請求項5】上記有機化合物は、ビフェニル系化合物であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

【請求項6】上記ビフェニル系化合物は、一般式1

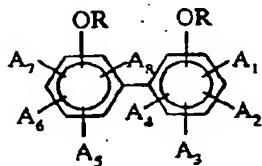
0～化14で表される化合物のいずれかであることを特徴とする請求項5記載の非水電解液電池。

【化10】



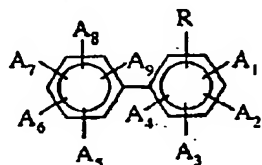
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>はH又はハロゲンである。)

【化11】



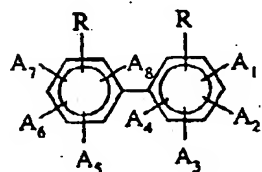
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>はH又はハロゲンである。)

【化12】



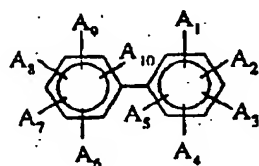
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>はH又はハロゲンである。)

【化13】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>はH又はハロゲンである。)

【化14】



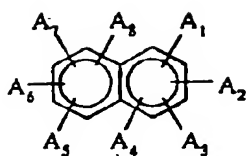
(但し、式中A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>、A<sub>10</sub>はH又はハロゲンを表す。)

【請求項7】上記有機化合物は、ナフタレン系化合物であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

【請求項8】上記ナフタレン系化合物は、一般式化1

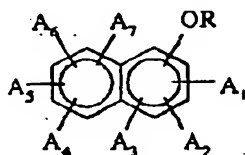
5～化22で表される化合物のいずれかであることを特徴とする請求項7記載の非水電解液電池。

【化15】



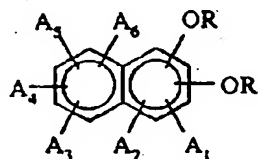
(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ はH又はハロゲンを表す。)

【化16】



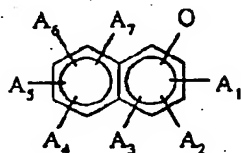
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ はH又はハロゲンである。)

【化17】



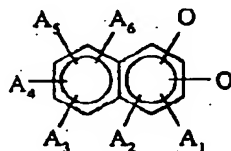
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ はH又はハロゲンである。)

【化18】



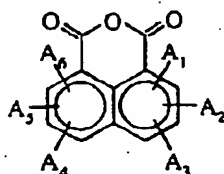
(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ はH又はハロゲンである。)

【化19】



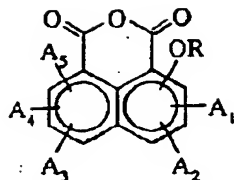
(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ はH又はハロゲンである。)

【化20】



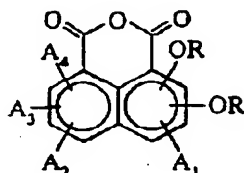
(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ はH又はハロゲンである。)

## 【化21】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンである。)

## 【化22】



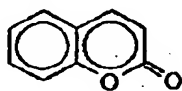
(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンである。)

【請求項9】上記有機化合物は、クマリン系化合物であることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

【請求項10】上記クマリン系化合物は、一般式化2

3で表されることを特徴とする請求項9記載の非水電解液電池。

【化23】



(但し、ここに示した化合物を基本骨格として、アルキル基ないし、他の窒素等を含む置換基が結合していてもかまわない。また、置換基が環状に結合していても良い。)

【請求項11】上記負極活物質は、炭素材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項12】上記正極活物質は、リチウム遷移金属複合酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項13】上記非水溶媒は、カーボネート系溶媒を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項14】上記電解質は、リチウム塩を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項15】上記正極と上記負極との間に、セパレータとしてポリオレフィン系多孔質膜が配されていることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンの移動より起電力を得る非水電解液電池に関し、詳しくは、過充電を防止した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型ビデオテープレコーダ、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の小型のポータブル電子機器が開発されて

いる。それに対応して、これらの電子機器に使用するためのポータブル電源として、小型且つ計量で、高エネルギー密度を有する二次電池の開発が強く要望されている。

【0003】このような要請に応える二次電池として、リチウム、ナトリウム、アルミニウム等の軽金属を負極活物質として用いる非水電解液二次電池が期待されている。

【0004】この非水電解液二次電池は、理論上高電圧を発生でき且つ高エネルギー密度を有する。なかでも、リチウムを負極活物質として用いた非水電解液二次電池は、高出力及び高エネルギー密度が得られることから、活発に研究開発が行われている。

【0005】しかしながら、リチウム金属などの軽金属をそのまま負極に用いた場合、充電過程において負極から軽金属がデンドライト状に析出しやすい。このデンドライト結晶の先端では非常に高い電流密度になるため、非水電解液が分解してサイクル寿命が低下したり、また負極から析出したデンドライト結晶が正極にまで到達し、電池の内部短絡が発生するといった問題がある。

【0006】そこで、このようなデンドライト状の金属析出を防止するために、軽金属をそのまま負極に用いる

のではなく、軽金属のイオンをドーブ・脱ドーブさせることが可能な炭素質材料に、軽金属のイオンをドーブさせて負極材料に使用することが行われている。

【0007】この炭素質材料としては、黒鉛類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭化したもの）等が主に用いられている。

【0008】ところで、リチウム二次電池等の非水電解液二次電池においては、安全性確保は最も重要な課題の一つであり、なかでも過充電保護は重要である。

【0009】例えば、ニッケル・カドミウム電池においては、充電電圧が上がると水の化学反応による充電エネルギーの消費により過充電防止機構が働くが、非水系であるリチウム二次電池では別の機構が必要になる。

【0010】リチウム二次電池における過充電防止機構としては、電子回路による方法、過充電時のガス発生を利用した機械的電流遮断による方法、セパレータの融解を利用したシャットダウンによる方法、その他、試薬の化学反応による方法等が提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかし、いずれの方法も、それぞれ以下のような問題を有しており、十分満足のいくものとは言えない。

【0012】まず、電子回路や機械的電流遮断による方法では、電池に付加的な構造を持たせることになる。このため、電池がコスト高になるばかりか、商品設計上、種々の制約が生じる。

【0013】次に、セパレータの融解を利用したシャットダウンによる方法は、過充電時の電池温度の上昇を利用してセパレータを熱融解させ、セパレータに多数存在する微小孔を閉じた状態（シャットダウン）とすることで、過充電電流を遮断する方法である。この場合、セパレータとしては比較的融解しやすい材質のものが選択される。

【0014】しかし、ここでの電池温度を上昇させる発熱は、過充電によって析出した負極のリチウム又は過充電によってリチウムイオンが過剰に引き抜かれて不安定化した正極の金属酸化物が、電解液と反応するものであると考えられる。このような発熱は非常に急峻であることから、セパレータがシャットダウンし、過充電電流が遮断された後にも停止せず、電池温度が上昇し続けるといったおそれがある。そのため、実用電池において、シャットダウン性のセパレータは過充電対策を目的としてではなく、電池外部ショート対策を目的として用いられるのが実情である。

【0015】そこで、電池の過充電を防止するその他の方法として、化学反応により過充電を防止する技術の開発も盛んに進められており、例えば適当な酸化還元試薬を電解液に添加する方法が試みられている。酸化還元試

薬の反応の可逆性がよい場合には、試薬が正負極間を往復して過充電電流を消費する保護機構が成立する。

【0016】このような酸化還元試薬はレドックスシャトル等と呼ばれている。レドックスシャトルによってリチウム二次電池の安全装置を簡略化することは、電子回路式より低コストであり、また安全装置による電池のエネルギー密度の低下がない等の利点がある。

【0017】上記レドックスシャトルのリチウム二次電池への適用の可能性は、特開平1-206571号公報、特開平6-338347号公報、特開平6-14989号公報、及び、特開平7-302614号公報等に提案されている。

【0018】しかしながら、レドックスシャトルには、限界電圧が存在し、過充電電流がある一定以上の値を超えると過充電防止効果が十分に働かない状態になる。具体的には、レート（電流容量／充電時間）が1であるような充電、即ち1C（Ah/h）以上の定電流で充電を行った場合の過充電に対しては、これまで提案されているレドックスシャトルの限界電流は十分に余裕があるとは言えない。

【0019】このような大電流の過充電に対する対策としては、前述の電子回路による方法、過充電時のガス発生を利用した機械的電流遮断による方法の方が有効である。従って、大電流で充電を行う電池系で、レドックスシャトルを採用する場合には、結局、これらの他の方法を併用せざるを得ないのが実情である。

【0020】本発明は、上述したような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、大電流で充電が行われる4V級電池に使用した場合でも、過充電防止機構として十分に機能する試薬を提供し、これを用いることで、エネルギー密度が高く、安全性に優れ、しかも低コスト化に有利な非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】本発明の非水電解液電池は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒に電解質が溶解されてなる非水電解液とを備え、上記非水電解液には、満充電時の正極電位よりも貴な電池電位に可逆性酸化還元電位を有する有機化合物が添加されていることを特徴とする。

【0022】上述したような本発明に係る非水電解液電池では、上記非水電解液に、満充電時の正極電位よりも貴な電池電位に可逆性酸化還元電位を有する有機化合物が添加されているので、過充電状態になった場合でも、上記有機化合物によって溶媒の酸化分解が促進され、この化学反応によって過充電電流が遮断されて、電池の発熱が抑えられる。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0024】図1は、本発明の非水電解液二次電池の一

構成例を示す縦断面図である。この非水電解液二次電池1は、フィルム状の正極2と、フィルム状の負極3と、正極2と負極3との間に配されるセパレータ4とを備え、正極2と負極3が、セパレータ4を介して密着状態で巻回された巻層体が、電池缶5の内部に装填されてなる。

【0025】正極2は、例えばアルミニウム箔等からなる正極集電体上に、正極活物質を含有する正極活物質層が形成されてなる。

【0026】正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 等の、一般式 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （但し、Mは1種以上の遷移金属、好ましくはMn、Co、Niの少なくとも1種を表し、 $x$ は $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物が使用される。

【0027】負極3は、例えば銅箔等からなる負極集電体上に、負極活物質を含有する負極活物質層が形成されてなる。

【0028】負極活物質には、リチウム金属、リチウム合金、さらにはリチウムをドーブ、脱ドーブすることが可能な炭素質材料が用いられる。このような炭素質材料としては、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等が挙げられる。

【0029】また、セパレータ4としては、電池が過充電となったときに、シャットダウン作用が有効に働くようにするために、非水電解液に添加される有機化合物の各種反応に伴った発生熱によって融解し易い材質の多孔質膜を選択するのが望ましい。

【0030】このようなセパレータ4の材質としては、ポリオレフィン類が挙げられ、特にポリエチレンが好適である。ポリエチレンは、融解温度が比較的低い。このようなポリエチレンよりなるセパレータを用いた電池では、過充電状態になったときに、温度が約 $110^\circ\text{C}$ とな

った時点でセパレータがシャットダウンされ、過充電電流が遮断されるので、電池温度がこの $110^\circ\text{C}$ を大きく超えることがない。なお、セパレータ4は、このようなポリオレフィン系多孔質膜のみを用いてもよいし、ポリオレフィン系多孔質膜と他のポリマーの多孔質膜を重ねた、ハイブリッドセパレータを用いてもよい。

【0031】そして、非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されてなる。

【0032】非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸エチル等を、単独或いは複数種を組み合わせて用いられる。

【0033】電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{ASO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のリチウム塩が挙げられる。

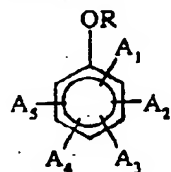
【0034】そして、本発明に係る非水電解液二次電池では、非水電解液中に、当該電池の満充電時の正極電位よりも貴な電池電位に可逆性酸化還元電位を有する有機化合物が添加されている。このような、満充電時の正極電位よりも貴な電池電位に可逆性酸化還元電位を有する有機化合物は、満充電時の正極電位よりも貴な電池電位下で、非水溶媒分子の酸化分解を促進させる。

【0035】このような有機化合物には、ベンゼン系化合物、ビフェニル系化合物、ナフタレン系化合物、クマリン系化合物等、 $\pi$ 電子系を有する有機化合物が用いられる。

【0036】具体的に、ベンゼン系化合物としては、一般式化24～化32で表されるような化合物が挙げられる。

【0037】

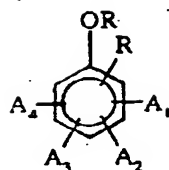
【化24】



（但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。）

【0038】

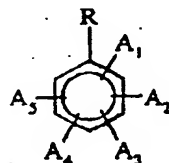
【化25】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0039】

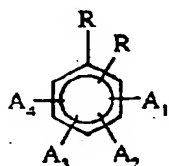
【化26】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0040】

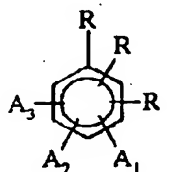
【化27】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0041】

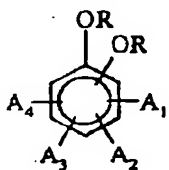
【化28】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0042】

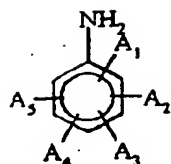
【化29】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0043】

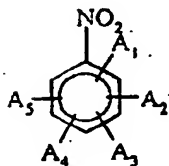
【化30】



(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0044】

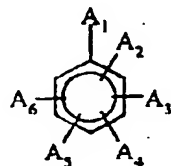
【化31】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0045】

【化32】

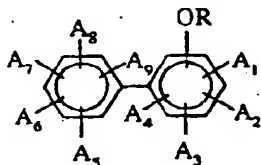


(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ はH又はハロゲンを表し、且つこのうち少なくともいずれかはハロゲンである。)

【0046】また、ビフェニル系化合物としては、一般式化33～化37で表されるような化合物が挙げられる。

【0047】

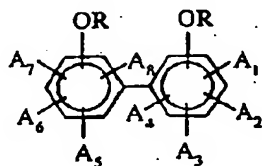
【化33】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ はH又はハロゲンである。)

【0048】

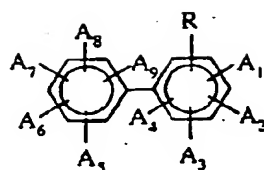
【化34】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ はH又はハロゲンである。)

【0049】

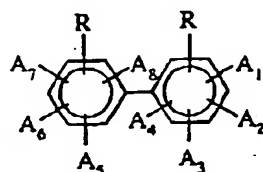
【化35】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ はH又はハロゲンである。)

【0050】

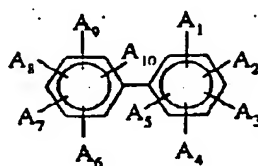
【化36】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ はH又はハロゲンである。)

【0051】

【化37】

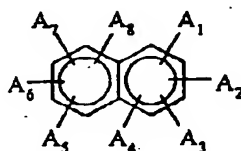


(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ 、 $A_{10}$ はH又はハロゲンを表す。)

【0052】また、ナフタレン系化合物としては、一般式化38~化45で表されるような化合物が挙げられる。

【0053】

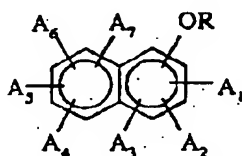
【化38】



(但し、式中 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ 、 $A_8$ はH又はハロゲンを表す。)

【0054】

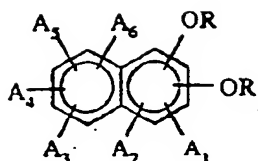
【化39】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_4$ 、 $A_5$ 、 $A_6$ 、 $A_7$ はH又はハロゲンである。)

【0055】

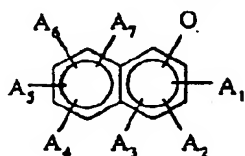
【化40】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>はH又はハロゲンである。)

【0056】

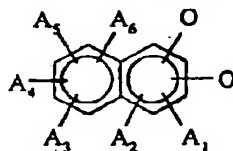
【化41】



(但し、式中A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>はH又はハロゲンである。)

【0057】

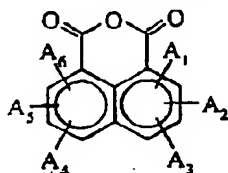
【化42】



(但し、式中A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>はH又はハロゲンである。)

【0058】

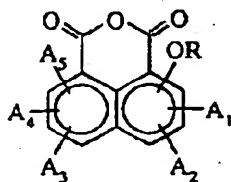
【化43】



(但し、式中A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>、A<sub>6</sub>はH又はハロゲンである。)

【0059】

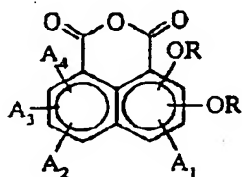
【化44】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>はH又はハロゲンである。)

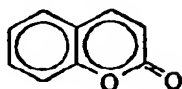
【0060】

【化45】



(但し、式中Rはアルキル基又はHを表す。また、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>4</sub>はH又はハロゲンである。)

【0061】そして、クマリン系化合物としては、一般式化46で表されるような化合物が挙げられる。



(但し、ここに示した化合物を基本骨格として、アルキル基ないし、他の窒素等を含む置換基が結合していてもかまわない。また、置換基が環状に結合していても良い。)

【0063】これらの $\pi$ 電子系有機化合物は、電池が過充電になったときに酸化される。そして、これらの有機化合物による過充電防止機構は、酸化された当該有機化合物が元の状態へと還元される過程において、非水電解液中の非水溶媒分子又はリチウムイオンの対アニオンの酸化を促進し、それに継続しておこる化学反応熱、及び高抵抗生成物によるジュール熱に基づくものである。

【0064】以下に、この過充電防止機構について詳述する。

【0065】まず、第一に、上記 $\pi$ 電子系有機化合物は、レドックスシャトルとしての作用、すなわち、過充電電流を酸化還元反応によって消費する作用を有する。

【0066】これは、上述したような $\pi$ 電子系有機化合物が、4V級電池のレドックスシャトルとして適当な酸化還元電位を有するとともに、後述するように、当該有機化合物の置換基を選択することによって、酸化種及び還元種をとともに化学的に安定になし得るからである。

【0067】すなわち、有機化合物の二原子間の共有結合は、原則として、対をなした二電子によって一つの二重結合を形成する。従って、有機化合物を酸化又は還元して、有機化合物の結合電子対より一電子を取り去るか加えるかすると、有機分子化合物内に不対電子を生じる。この不対電子は、当該有機化合物の分解が、他の分子と新たな結合を形成することによって安定化されるが、有機化合物において不対電子を有する状態は一般に不安定である。

【0068】しかしながら、不対電子が芳香族の $\pi$ 軌道のように、非局在化し分子内で広がりをもつ場合には、不対電子を有していても、有機化合物は比較的安定に存在しうる。ただし、有機化合物の酸化還元電位は、この不対電子の非局在の程度と軌道の対称性におよそ依存するので、非局在の範囲が大きすぎると、酸化還元電位が、レドックスシャトルとして用いるには不適当となり、好ましくない。上記化24～化46で表される $\pi$ 電子系有機化合物は、レドックスシャトルとして適当な酸化還元電位を有する。

【0069】第二に、上記 $\pi$ 電子系有機化合物の反応は、多孔質高分子膜であるセパレータ4をシャットダウンさせる作用を有する。

【0070】これは、上記有機化合物が酸化される際

【0062】  
【化46】

に、過充電電流の消費と伴ってジュール熱を発生すること、さらに、有機化合物自体の酸化に継続して、非水電解液中の非水溶媒分子又はリチウムイオンの、アニオンに対する酸化を促進させることに基づいている。非水溶媒分子の酸化により、電池内、特に負極上において、炭酸リチウムの生成反応が起こり、この反応熱によってセパレータ4が熱融解する。また、電極上に生成した炭酸リチウムの高抵抗皮膜は、過充電電流による抵抗熱を高める結果となり、この熱もセパレータ4のシャットダウンに寄与する。

【0071】さらに、非水溶媒分子の酸化過程において高分子が生成するが、この高分子がセパレータ4上に固体析出することも、セパレータ4のシャットダウンに寄与する一作用である。シャットダウンを効果的に行うためには、溶媒中に生成する高分子の分子量が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 程度であることが好ましい。

【0072】したがって、このような $\pi$ 電子系有機化合物を非水電解液に含有する電池では、大電流で充電が行われ、過充電状態になったときには、まず $\pi$ 電子系有機化合物のレドックスシャトルの作用によって過充電電流が消費され、過充電反応の進行が抑えられる。

【0073】そして、過充電電流の消費に伴うジュール熱発生、 $\pi$ 電子系有機化合物による非水溶媒分子の酸化作用により生成するリチウム無機化合物の生成熱、生成したリチウム無機化合物の抵抗熱によってセパレータ4が熱融解、さらには固体析出を絞りシャットダウンされる。その結果、過充電電流が遮断され、過充電反応も抑えられることになる。

【0074】なお、特に、大電流での過充電において、過充電反応の抑制に最も大きく寄与するのは、セパレータ4の熱融解によるシャットダウンである。なぜなら、上述したような $\pi$ 電子系有機化合物の各種反応に伴った発熱は、過充電の電流が大きくなる程激しくなり、セパレータ4のシャットダウンも容易に誘起されるようになるからである。つまり、このセパレータ4の熱融解によるシャットダウンの作用は、レドックスシャトルによる作用と異なり、上限電流が存在せず、過充電での電流が大きいほど顕著に発揮される。そのため、本実施の形態に係る非水電解液二次電池1は、例えば4.2V以上といった大電圧で充電を行うときに特に好適である。

【0075】また、この $\pi$ 電子系有機化合物による発熱は、過充電電流による当該有機化合物の酸化に密接に結びついているため、セパレータ4のシャットダウンによって過充電電流が遮断された後には、速やかに温度上昇が停止する。従って、当該有機化合物を用いない場合の発熱、すなわち負極上に析出したリチウム、或いは不安定化した正極の金属酸化物が非水電解液と反応することによる発熱と異なり、電流遮断後に電池温度が異常に高まるといったことがない。従って、電池の安全性向上に非常に有利である。

【0076】なお、本実施の形態に係る電池で、過充電防止のために非水電解液に添加される $\pi$ 電子系有機化合物には、置換基として、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン基等が導入されている（但し、アルキル基やアルコキシ基は2つ以上が環状に結合していても差し支えない。）。

【0077】これら $\pi$ 電子系有機化合物に導入される置換基の選択は、分子の $\pi$ 電子軌道エネルギーに基づく酸化還元電位と作用電圧範囲とに基づいて、主として置換基の電子吸引性或いは電子供与性を考慮することによって行われる。 $\pi$ 電子系有機化合物において、一般的に、電子吸引性の置換基は酸化還元電位を上げ、電子供与性の置換基は酸化還元電位を下げる事が知られており、また、複数の置換基の効果にはしばしば加成性が成り立つ。

【0078】ここで、上記 $\pi$ 電子系有機化合物に導入される置換基のうちアルキル基、アルコキシ基は電子供与性の置換基であり、主として酸化還元反応電位を調節する作用を有する。

【0079】すなわち、有機化合物の酸化還元電位はその分子の基本骨格によって大まかに決定されるが、この酸化還元電位は、有機化合物を溶解させる非水電解液の種類によっても数百mV程度上下する。このため、置換基の選択によってより微妙な電位調節を行う必要があり、添加有機化合物の分子設計は、酸化還元電位を制御する点からなされなければならない。

【0080】以上、上述したような非水電解液二次電池1は、次のようにして製造される。

【0081】正極2は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を、正極集電体となる例えばアルミニウム箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して正極活物質層を形成することにより作製される。上記正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記正極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0082】負極3は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を、負極集電体となる例えば銅箔等の金属箔上に均一に塗布、乾燥して負極活物質層を形成することにより作製される。上記負極合剤の結着剤としては、公知の結着剤を用いることができるほか、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0083】以上のようにして得られる正極2と、負極3とを、例えば微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータ4を介して密着させ、渦巻型に多数回巻回することにより巻層体が構成される。

【0084】次に、その内側にニッケルメッキを施した鉄製の電池缶5の底部に絶縁板6を挿入し、さらに巻層体を収納する。そして負極の集電をとるために、例えばニッケルからなる負極リード7の一端を負極3に圧着させ、他端を電池缶5に溶接する。これにより、電池缶5は負極3と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池1の外部負極となる。また、正極2の集電をとるために、例えばアルミニウムからなる正極リード8の一端を正極2に取り付け、他端を電流遮断用薄板9を介して電池蓋10と電気的に接続する。この電流遮断用薄板9は、電池内圧に応じて電流を遮断するものである。これにより、電池蓋10は正極2と導通をもつこととなり、非水電解液二次電池1の外部正極となる。

【0085】次に、この電池缶5の中に非水電解液を注入する。この非水電解液は、電解質を非水溶媒に溶解させて調製される。そして、この非水電解液中には、上述したような $\pi$ 電子系有機化合物が添加されている。

【0086】次に、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket 11を介して電池缶5をかしめることにより電池蓋10が固定されて円筒型の非水電解液二次電池1が作製される。

【0087】なお、この非水電解液二次電池1においては、図1に示すように、負極リード7及び正極リード8に接続するセンターピン12が設けられているとともに、電池内部の圧力が所定値よりも高くなったときに内部の気体を抜くための安全弁装置13及び電池内部の温度上昇を防止するためのPTC素子14が設けられている。

【0088】上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、その形状については特に限定されることはなく、また、薄型、大型等の種々の大きさにすることができる。

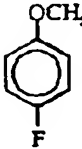
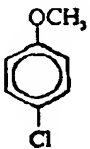

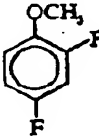
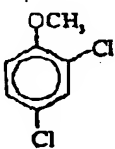
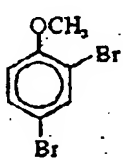
【0089】

【実施例】以下に示す実験例では、 $\pi$ 電子系有機化合物を非水電解液に添加して円筒型非水電解液二次電池を作製し、過充電に対する作用を調べた。

【0090】ここで、本実施例の非水電解液二次電池の非水電解液に溶解させた $\pi$ 電子系有機化合物No. 1～No. 44を表1～表8に示す。なお、表1～表8には、 $\pi$ 電子系有機化合物の構造式とともに組成式、分子量も併せて示した。

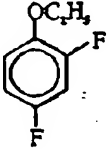
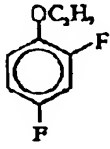
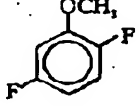
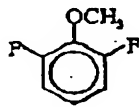
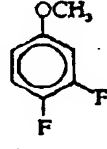
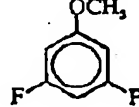
【0091】

【表1】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
1		4-フルオロフェニルメチルエーテル	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OF	126.13
2		4-クロロフェニルメチルエーテル	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OCl	142.59
3		4-ブロモフェニルメチルエーテル	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> OB <sub>r</sub>	187.04
4		2,4-ジフルオロフェニルメチルエーテル	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OF <sub>2</sub>	144.12
5		2,4-ジクロロフェニルメチルエーテル	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OCl <sub>2</sub>	177.03
6		2,4-ジブロモフェニルメチルエーテル	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OB <sub>r</sub> <sub>2</sub>	265.93

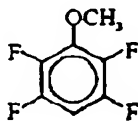
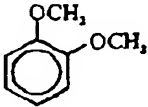
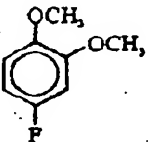
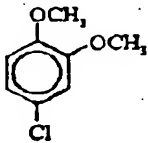
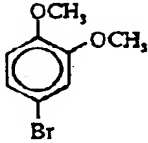
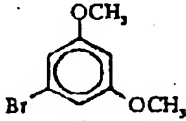
【0092】

【表2】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
7		2,4-ジフルオロエトキシ ベンゼン	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> OF <sub>2</sub>	158.15
8		2,4-ジフルオロプロポキシ ベンゼン	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> OF <sub>2</sub>	172.17
9		2,5-ジフルオロアニソール	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OF <sub>2</sub>	144.12
10		2,6-ジフルオロアニソール	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OF <sub>2</sub>	144.12
11		3,4-ジフルオロアニソール	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OF <sub>2</sub>	144.12
12		3,5-ジフルオロアニソール	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> OF <sub>2</sub>	144.12

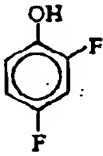
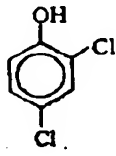
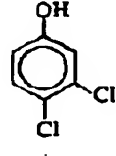
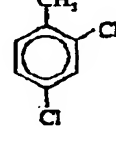
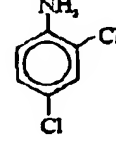
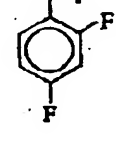
【0093】

【表3】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
13		2,3,5,6-テトラフルオロ フェニール	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	180.10
14		1,2-ジメトキシベンゼン	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138.17
15		1,2-ジメトキシ 4-フルオロベンゼン	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> F	156.16
16		1,2-ジメトキシ 4-クロロベンゼン	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cl	172.61
17		1,2-ジメトキシ 4-ブロモベンゼン	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Br	217.06
18		1,3-ジメトキシ 5-ブロモベンゼン	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Br	217.06

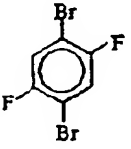
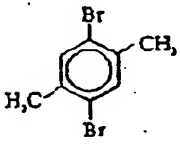
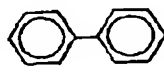
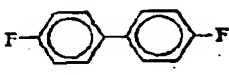
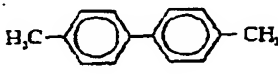
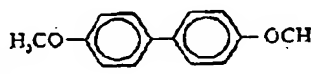
【0094】

【表4】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
19		2,4-ジフルオロフェノール	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OF <sub>2</sub>	150.09
20		2,4-ジクロロフェノール	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub>	163.00
21		3,4-ジクロロフェノール	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub>	163.00
22		2,4-ジクロロベンジル	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	161.03
23		2,4-ジクロロアニリン	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NC <sub>2</sub>	162.02
24		2,4-ジフルオロニトロベンゼン	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NF <sub>2</sub>	159.09


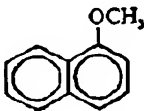
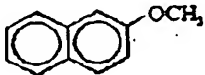

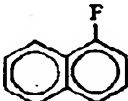
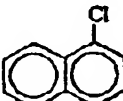
【0095】

【表5】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
25		1,4-ジブロモ-2,5-ジフルオロベンゼン	$C_6H_2Br_2F_2$	271.89
26		1,4-ジブロモ-2,5-ジメチルベンゼン	$C_8H_8Br_2$	263.96
27		ビフェニル	$C_{12}H_{10}$	154.21
28		4,4'-ジフルオロビフェニル	$C_{12}H_8F_2$	190.19
29		4,4'-ジメチルビフェニル	$C_{14}H_{14}$	182.27
30		4,4'-ジメトキシビフェニル	$C_{14}H_{10}O_2$	214.26

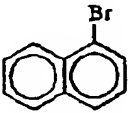
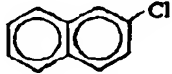

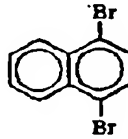
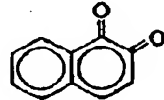
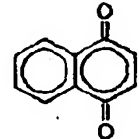
【0096】

【表6】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
31		ナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128.17
32		1-メトキシナフタレン	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	158.20
33		2-メトキシナフタレン	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O	158.20
34		2,7-ジメトキシナフタレン	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	188.23
35		1-フルオロナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> F	146.16
36		1-クロロナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	162.62

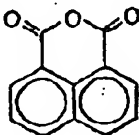
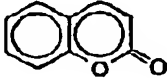
【0097】

【表7】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
37		1-7° ブロムナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	207.07
38		2-クロムナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl	162.62
39		2-7° ブロムナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	207.07
40		1,4-ジ7° ブロムナフタレン	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub>	285.97
41		1,2-ナフトキノン	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	158.16
42		1,4-ナフトキノン	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	158.16

【0098】

【表8】

No.	構造式	化合物	組成式	分子量
43		1,8-ナフタリク アントロリト	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	198.18
44		2H-1-ベンゾフェノン -2-オン (ナリリ)	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	146.15

【0099】〈実施例1〉まず、帯状負極を次のようにして作製した。

【0100】軟黒鉛化性炭素材料を90重量部と、結着剤となるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量部とを混合し、これらを溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させることで負極合剤スラリーを調製した。

【0101】次いで、負極集電体となる厚さ10 $\mu$ mの帯状銅箔を用意し、この正極集電体の両面に上記負極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型することで帯状負極を作製した。

【0102】次に、帯状正極を次のようにして作製した。

【0103】コバルト酸リチウムを91重量部と、導電剤となるカーボン粉末を6重量部と、結着剤となるポリフッ化ビニリデンを3重量部とを混合し、これらを溶剤となるN-メチルピロリドンに分散させることで正極合剤スラリーを調製した。

【0104】次いで、正極集電体となる厚さ20 $\mu$ mの帯状のアルミニウム箔を用意し、この正極集電体の両面に上記正極合剤スラリーを均一に塗布、乾燥させた後、圧縮成型することで帯状正極を作製した。

【0105】以上のようにして作製された帯状負極、帯状正極を、微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを介して、負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層してから多数回巻回することで巻回電極体を作製した。このようにして作製した巻回電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶に収納した。

【0106】そして、渦巻き電極の上下両面に絶縁板を配設し、アルミニウム製正極リードを正極集電体から導出して電流遮断用薄板に溶接し、ニッケル製正極リードを負極集電体から導出して電池缶に溶接した。

【0107】一方、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等容量混合溶媒に、1.0Mの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解させ、さらに、 $\pi$ 電子系有機化合物と

して、表1のNo. 1の化合物(4-フルオロアニソール)を0.5Mの濃度で溶解させて非水電解液を調製した。そして、この非水電解液を電池缶の中に注入した。

【0108】次いで、アスファルトで表面を塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることで、電流遮断用薄板に電池蓋を固定し、電池内の気密性を保持させ、円筒型非水電解液二次電池を調製した。

【0109】〈実施例2〜実施例44〉非水電解液中に、 $\pi$ 電子系有機化合物として、表1〜表8に示すNo. 2〜No. 44の化合物を溶解させたこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0110】〈比較例〉非水電解液に $\pi$ 電子系有機化合物を溶解しなかったこと以外は、実施例1と同様にして非水電解液二次電池を作製した。

【0111】以上のようにして作製された実施例1〜実施例44及び比較例の電池について、0.75mA/cm<sup>2</sup>の定電流で4.2〜2.5V間の充放電を3サイクル行った後、3Aの定電流で過充電状態にし、電流遮断までの時間及び電流遮断後の電池最高温度を調べた。

【0112】また、表1〜表8に示された化合物No. 1〜化合物No. 44の分子軌道計算を行った。計算には半経験的分子軌道計算プログラムMOPAC93を用い、ハミルトニアンとしてはPM3を採用した。計算から、最高被占準位のエネルギーE<sub>HOMO</sub>、最低空準位のエネルギーE<sub>LUMO</sub>を求め、それらのエネルギー差 $\Delta(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ を求めた。

【0113】化合物No. 1〜No. 44を用いた実施例1〜実施例44及び比較例の電池について、電流遮断に要した時間、電流遮断後の電池最高温度及び用いた化合物 $\Delta(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ を表9〜表10に示す。なお、表9〜表10において、比較例の電池についての結果をNo. 45とした。また、無置換ベンゼンについても $\Delta(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ を計算し、その計算結果をNo. 46として示した。

【0114】

【表9】

No.	化合物	遮断時間 [分]	遮断後の 電池最高 温度[℃]	E <sub>HOMO</sub> [eV]	E <sub>LUMO</sub> [eV]	Δ(E <sub>LUMO</sub> - E <sub>HOMO</sub> ) [eV]
1	4-フルオロアニソール	12	102	-9.211	0.017	9.228
2	4-クロロアニソール	12	81	-8.958	0.116	9.074
3	4-フルオロモアニソール	11	104	-9.252	0.006	9.258
4	2,4-ジフルオロアニソール	16	105	-9.392	-0.315	9.077
5	2,4-ジクロロアニソール	12	83	-8.961	-0.133	8.828
6	2,4-ジフルオロモアニソール	17	102	-9.366	-0.290	9.076
7	2,4-ジフルオロエトキシ ベンゼン	18	105	-9.351	-0.303	9.048
8	2,4-ジフルオロプロポキシ ベンゼン	18	106	-9.352	-0.304	9.048
9	2,5-ジフルオロアニソール	17	98	-9.474	-0.323	9.151
10	2,6-ジフルオロアニソール	24	107	-9.488	-0.313	9.175
11	3,4-ジフルオロアニソール	23	110	-9.468	-0.325	9.143
12	3,5-ジフルオロアニソール	17	112	-9.667	-0.319	9.348
13	2,3,5,6-テトラフルオロ アニソール	20	109	-9.996	-0.948	9.048
14	1,2-ジメトキシベンゼン	18	110	-8.720	-0.340	9.060
15	1,2-ジメトキシ-4-フルオロ ベンゼン	16	108	-8.883	0.018	8.901
16	1,2-ジメトキシ-4-クロロ ベンゼン	16	106	-8.728	0.085	8.813
17	1,2-ジメトキシ-4-フルオロ ベンゼン	16	105	-8.907	-0.019	8.888
18	1,3-ジメトキシ-5-フルオロ ベンゼン	17	105	-9.128	-0.032	9.096
19	2,4-ジフルオロフェノール	16	102	-9.474	-0.392	9.082
20	2,4-ジクロロフェノール	16	104	-9.007	-0.184	8.823
21	3,4-ジクロロフェノール	13	110	-9.057	-0.218	8.839
22	2,4-ジクロロトルエン	15	112	-9.254	-0.176	9.078
23	2,4-ジクロロアニソール	15	114	-8.647	-0.122	8.525

【0115】

【表10】

No.	化合物	遮断時間 [分]	遮断後の 電池最高 温度[°C]	$E_{\text{BOMO}}$ [eV]	$E_{\text{LUMO}}$ [eV]	$\Delta(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{BOMO}})$ [eV]
24	2,4-ジフルオロ ニトロベンゼン	25	115	-10.928	-1.584	9.344
25	1,4-ジフルオロ- 2,5-ジフルオロベンゼン	25	116	-10.053	-0.837	9.216
26	1,4-ジフルオロ- 2,5-ジメチルベンゼン	25	115	-9.578	-0.236	9.342
27	ビフェニル	12	85	-8.918	-0.360	8.558
28	4,4'-ジフルオロビフェニル	17	83	-9.342	-0.589	8.753
29	4,4'-ジメチルビフェニル	13	89	-8.656	-0.340	8.316
30	4,4'-ジメチルビフェニル	15	88	-8.387	-0.258	8.129
31	ナフタレン	16	96	-8.835	-0.408	8.427
32	1-メチルナフタレン	20	102	-8.516	-0.317	8.199
33	2-メチルナフタレン	18	109	-8.690	-0.400	8.290
34	2,7-ジメチルナフタレン	21	109	-8.700	-0.386	8.314
35	1-フルオロナフタレン	20	113	-8.945	-0.649	8.296
36	1-クロロナフタレン	19	105	-8.804	-0.620	8.184
37	1-フルオロナフタレン	17	107	-8.986	-0.654	8.232
38	2-クロロナフタレン	17	106	-8.897	-0.604	8.293
39	2-フルオロナフタレン	18	112	-9.031	-0.655	8.376
40	1,4-ジフルオロナフタレン	16	102	-9.115	-0.891	8.224
41	1,2-ナフトキノ	12	88	-9.767	-1.498	8.269
42	1,4-ナフトキノ	14	100	-10.292	-1.529	8.763
43	1,8-ナフトリッ アントリ	15	110	-9.754	-1.696	8.059
44	2H-1-ベンゾフェノン -2-オン	13	95	-9.488	-0.994	8.494
45	比較例	31	> 200	—	—	—
46	ベンゼン	—	—	-9.751	0.396	10.147

【0116】実施例1の電池においては、12分で電流遮断が生じ、電池温度は約100°Cにまで緩やかに上昇した後、徐々に低下した。

【0117】一方、比較例の電池においては、電流遮断が生じた後にも電池温度はさらに上昇し続けて、ついには200°Cを超えた。

【0118】ここで、実施例1の電池と比較例の電池で、温度の経時変化が異なるのは、実施例1の電池では非水電解液に $\pi$ 電子系有機化合物が溶解されているが、比較例の電池では非水電解液にこのような $\pi$ 電子系有機化合物が溶解されていないからであると考えられる。

【0119】すなわち、実施例1の電池での電池温度の

上昇は、非水電解液に溶解されている $\pi$ 電子系有機化合物が、過充電電流を消費しこれに引き続いて発熱反応を生じること起因する。このため、比較的早期に電池温度が上昇し、電流遮断に至る。また、電流遮断が生じた後には、速やかに温度上昇が停止する。

【0120】これに対して比較例の電池では、非水電解液に過充電電流を消費する化合物が溶解されていないため、過充電電流がそのまま電極に蓄積される。このため、電極上で過充電反応が進行し電極が不安定化する。そして、この不安定化に至った電極が非水電解液と反応し、発熱する。発熱開始してからの温度上昇は急激であり、電流遮断に至った後にも電池温度は上昇し続けた。

【0121】このことから、非水電解液に $\pi$ 電子系有機化合物を添加することは、過充電時の電流遮断を促進し、また電流遮断後の電池の発熱を回避する上で有効であることがわかる。

【0122】また、他の $\pi$ 電子系有機化合物を非水電解液に添加した実施例2～実施例4の電池について、電流遮断に要した時間及び電流遮断後の電池温度を表9～表10にまとめて示している。この表9～表10から、他の $\pi$ 電子系有機化合物を非水電解液に添加した電池も、実施例1の電池と同様の傾向であることがわかる。すなわち、比較例の電池に比べて発熱開始時間が早く、早期に電流遮断に至る。また電流遮断後の電池温度が80～120℃に抑えられている。

【0123】また、最高被占準位のエネルギーからは、酸化還元電位の相対的な位置関係を知ることができる。実際の化合物との対応は完全ではないが、基本骨格に対して、電子供与量が酸化還元電位を下げる方向に働いていること、また複数の置換基の効果に加成性がみられることは明らかである。また、 $\Delta(E_{LUMO} - E_{HOMO})$ の値が小さいものが、酸化還元における可逆性を有していることを示唆する結果が得られており、過充電時の遮断に対して良好な結果が得られている。

【0124】以上の結果から、この実施例2～実施例4の電池で用いた $\pi$ 電子系有機化合物No. 2～No. 44も同様に、過充電防止効果を発揮することが示唆される。

【0125】また、実施例4及び比較例の電池について、過充電14分後に電池を解体し、負極表面の被膜厚さをオージェ電子分光法によって調べた。その結果、酸素を含む被膜が両者において生成していることが確認された。酸素強度が半分になる位置を被膜の厚さと定義すると、酸素のプロファイルから、負極表面の被膜厚さは、実施例4の場合で約300nm、比較例の場合で約10nmであることが明らかになった。

【0126】また、実施例4の負極試料表面生成物を、全反射フーリエ変換赤外分光法で調べた。スペクトルを図2に示す。このスペクトルから、実施例4では過充電時の負極表面に炭酸リチウムが生成していることが確かめられた。この皮膜生成物は、添加された $\pi$ 電子系有機化合物により、非水電解液中の非水溶媒分子の酸化が促進された結果であり、この被膜生成時の発熱、及びこの被膜中を強制的に電流を流すことによって生じる抵抗熱がセパレータシャットダウンに寄与していると考えられる。

【0127】さらに、実施例4及び比較例の電池を、過充電14分後に解体して非水電解液を採取し、ゲル浸透クロマトグラフィによって、非水電解液中の高分子生成物について調べた。図3が実施例4のゲル浸透クロマトグラムであり、図4が比較例のゲル浸透クロマトグラムである。また、図5は参照資料である標準ポリスチレンのゲル浸透クロマトグラムである。これらの比較から、 $\pi$ 電子系有機化合物を添加した電池では、過充電時に分子量数千～数十万の高分子が生成していることが確かめられた。この高分子は、添加された $\pi$ 電子系有機化合物により、非水電解液中の非水溶媒分子の酸化が促進された結果である。この高分子が、セパレータ上に固体析出することもセパレータのシャットダウンに寄与していると考えられる。

【0128】

【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池では、非水電解液に $\pi$ 電子系有機化合物が添加されているので、大電流で充電が行われているときに過充電状態になった場合でも、 $\pi$ 電子系有機化合物が引き起こす化学反応によって過充電電流が遮断され、電極上での過充電反応が阻害される。そして、過充電電流の遮断と同時に電池温度の上昇が停止し、電池が発熱することがない。

【0129】また、本発明の非水電解液二次電池では、 $\pi$ 電子系有機化合物を非水電解液に添加するだけであり、電池に電子回路等の付加的な構造を持たせる必要がないので、電池のコストを増大させず、エネルギー密度を損なうこともない。

【0130】従って、本発明では、安全性や信頼性に優れ、軽量にして高容量かつ長寿命の二次電池を安価に提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】実施例4の負極試料表面生成物の、全反射フーリエ変換赤外分光法によるスペクトル図である。

【図3】実施例4の電池の電解液のゲル浸透クロマトグラムである。

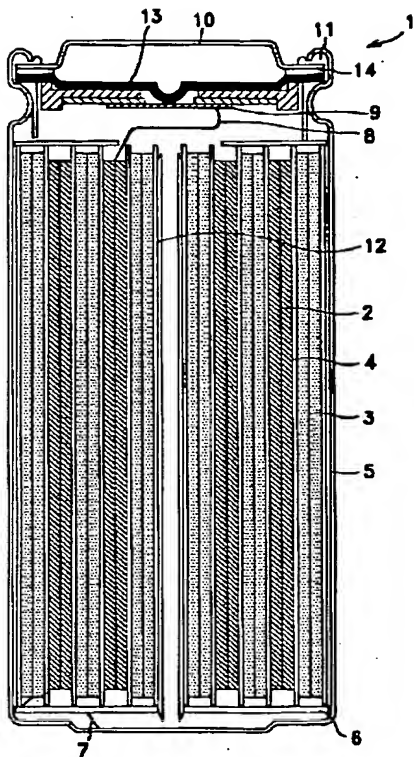
【図4】比較例の電池の電解液のゲル浸透クロマトグラムである。

【図5】標準ポリスチレンのゲル浸透クロマトグラムである。

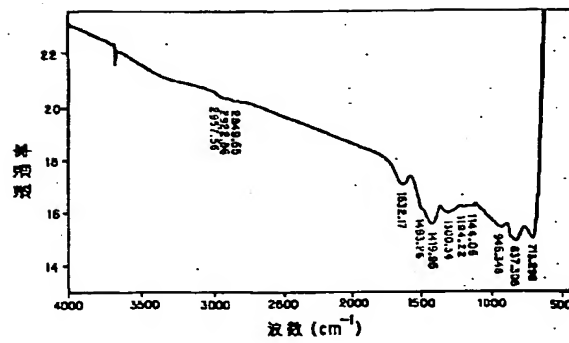
【符号の説明】

1 非水電解液電池、 2 正極、 3 負極、 4 セパレータ、 5 電池缶、 10 電池蓋

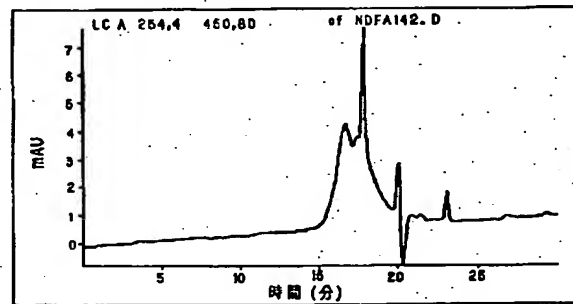
【図1】



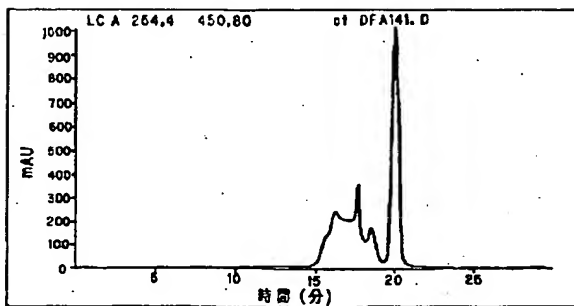
【図2】



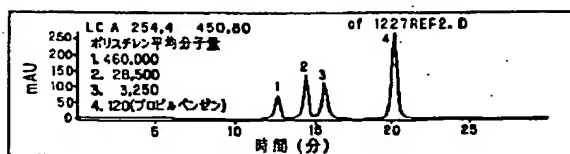
【図4】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 小丸 篤雄  
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地  
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック  
内

(72)発明者 高橋 昭夫  
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地  
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック  
内

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA12 BB07 CC02 CC12  
DD09 EE09 FF15 FF18  
5H029 AJ07 AJ12 AK03 AL06 AL07  
AL08 AL12 AM03 AM05 AM07  
BJ02 CJ08 EJ11 HJ02 HJ18